

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-111286

(43)Date of publication of application : 30.04.1996

(51)Int.Cl.

H05B 33/14  
C09K 11/06  
H05B 33/04

(21)Application number : 06-244243

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 07.10.1994

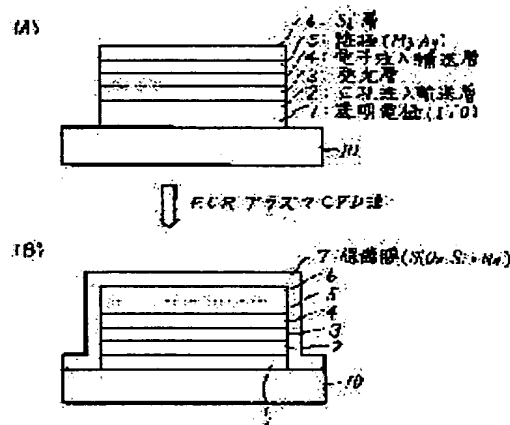
(72)Inventor : ARAI MICHIO  
NAKATANI KENJI  
NANBA NORIYOSHI

## (54) MANUFACTURE OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a protection film having good step coverage by forming a film by the ECR plasma CVD method.

CONSTITUTION: A transparent electrode 1 consisting of ITO etc., is formed on a glass base board 10, and thereon a positive hole implantation conveyance layer 2, light emission layer 3, electron implantation conveyance layer 4, cathode 5, and Si layer 6 are laid one over another. Thereon a protection layer 7 consisting of SiO<sub>2</sub> or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is formed by the ECR plasma CVD method. The layer 2 is formed by vapor deposition of a derivative of tetraaryl diamine or N,N'-di-(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamino-1,1' biphenyl. The light emission layer 3 consists of a mixture of a component of the layer 2, for example derivative of tetraaryl diamine, and a component of the layer 4, for example aluminum tris(8-quinolinolate). The layer 4 is formed by vapor deposition of aluminum tris(8-quinolinolate), etc. The cathode 5 is formed from material having small work function such as MgAg, MgIn, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The process of the organic electroluminescence element characterized by covering a protective coat with an efficient consumer response plasma CVD method in an electron-injection means, a hole-injection means, an anode plate, cathode, and the organic electroluminescence element possessing a protective coat.

[Claim 2] The aforementioned protective coat is SiO<sub>2</sub>. Or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Process of the organic electroluminescence element according to claim 1 characterized by being constituted.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to an organic electroluminescence (EL) element, and relates to the process of the protective coat for lengthening especially the life.

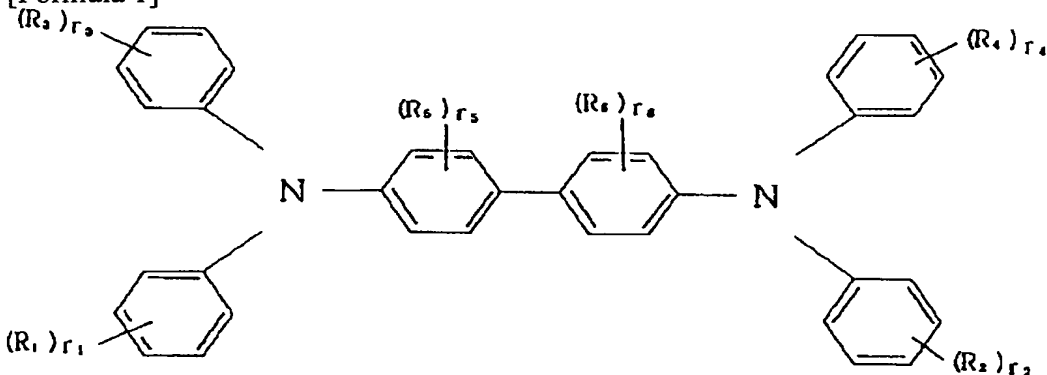
[0002]

[Description of the Prior Art] The organic EL element attracts attention as a new source of luminescence of a thin form. The conventional organic EL element is constituted by forming the transparent electrode 1 which consists of ITO on a glass substrate 10, and forming the hole-injection transporting bed 2, a luminous layer 3, the electron-injection transporting bed 4, and cathode 5 grade on this, as shown in drawing 3.

[0003] As a hole-injection transporting bed 2, the tetrapod aryl diamine derivative expressed with the following-ization 1, for example, the other third class amine of aromatic series and a hydrazone derivative, a carbazole derivative, a triazole derivative, an imidazole derivative, the OKISA diazole derivative that has an amino group, the poly thiophene, etc. are used.

[0004]

[Formula 1]



[0005] In the [-izing 1, R1, R2, R3, and R4 express an aryl group, an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, the amino group, or a halogen atom, respectively.  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$ , and  $r_4$  are the integers of 0, or 1-5, respectively. R5 And R6 An alkyl group, an alkoxy group, the amino group, or a halogen atom is expressed, and even if these are the same, they may differ.  $r_5$  and  $r_6$  are the integers of 0, or 1-4, respectively. ]

As a luminous layer 3, mixture, the tetrapod aryl diamine derivative shown by organic fluorescent substances, such as metal complex coloring matter, such as tris (8-quinolinolato) aluminum, tetrapod phenyl swine JIEN, an anthracene, a perylene, a coronene, a 12-phtalo peri non derivative, a Quinacridone, rubrene, and styryl system coloring matter, or the above-ization 1, and the compound used by the electron-injection transporting bed 4 mentioned later, for example, tris (8-quinolinolato) aluminum, etc. is used.

[0006] As an electron-injection transporting bed 4, metal complex coloring matter, such as tris (8-quinolinolato) aluminum, an OKISA diazole derivative, a perylene derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoline derivative, a quinoxaline derivative, a diphenyl quinone derivative, a nitration full OROREN derivative, etc. are used, for example. As cathode 5, a small material of a work function, for example, Li, Na, Mg, aluminum, Ag, and In, the alloy (for example, weight ratio 10:1) containing these one or more sorts, for example, MgAg, MgIn, etc. are used.

[0007] By the way, although the organic EL element constituted like the above is emitting light strongly at first, it has the fault that luminescence intensity decreases quickly as time passes. When this invention person inquired that this fault should be improved, this solved being based very on it being easy to oxidize, since Mg exists in the component of cathode, and he developed \*\*\*\* possessing the protective coat to which cathode cannot oxidize easily shown in drawing 4, and the organic EL element.

[0008] that is, it is shown in drawing 4 -- as -- cathode 5 -- the Si layer 6 -- coating -- this Si layer 6 -- further -- SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etc. -- it covers by the protective coat 7 constituted

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] by the way -- like the above -- SiO<sub>2</sub> Or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etc. -- the constituted protective coat 7 is formed by the sputtering method However, a step coverage is not good if such a protective coat 7 is formed by the sputtering method. Therefore, the problem that thickness of a protective coat 7 must be enlarged exists. Therefore, the purpose of this invention is offering the process of a protective coat with a sufficient step coverage in order to solve such a problem.

[0010]

[Means for Solving the Problem] It is SiO<sub>2</sub> by the efficient consumer response plasma CVD method to organic EL object which consists of this inventions in the transparent electrode 1 and the hole-injection transporting bed 2 by which the laminating was carried out on the glass substrate 10, a luminous layer 3, the electron-injection transporting bed 4, cathode 5, and the Si layer 6 as shown in drawing 1 (A) in order to attain the aforementioned purpose. Or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> The becoming protective coat 7 is formed.

[0011]

[Function] As this shows drawing 1 (B), the organic EL element in which the protective coat 7 of the thickness of abbreviation homogeneity was formed can be obtained.

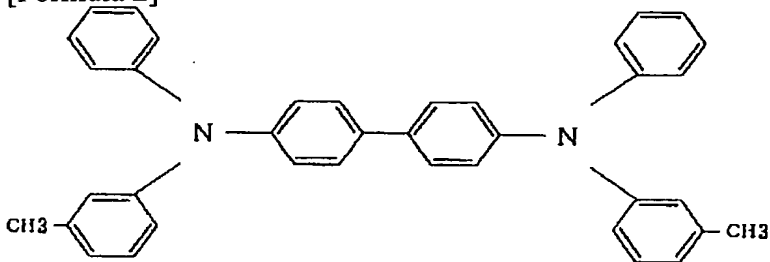
[0012]

[Example] One example of this invention is explained based on drawing 1 and drawing 2. Explanatory drawing of the organic EL element by which drawing 1 was manufactured by this invention, and drawing 2 are ECR plasma CVD systems used for the process of the protective coat which the organic EL element of this invention possesses.

[0013] A transparent electrode 1 turns into an anode plate, and consists of ITO(s) etc., for example, is formed by vacuum evaporation or sputtering on a glass substrate 10. The hole-injection transporting bed 2 is the tetrapod aryl diamine derivative expressed with the above-ization 1, and N and N'-JI (3-methylphenyl) expressed with the following-ization 2. - It is formed by carrying out the vacuum evaporation of N and N'-diphenyl -4, the 4'-diamino -1, and the 1' biphenyl.

[0014]

[Formula 2]



[0015] The mixture of for example, the tetrapod aryl diamine derivative with which a luminous layer 3 constitutes the aforementioned hole-injection transporting bed 2 and which is expressed with \*\* 1, for example, and the tris (8-quinolinolato) aluminum which constitutes the electron-injection transporting bed 4 mentioned later is used. In this case, although the vapor codeposition evaporated from a different source of vacuum evaporation is desirable, it is not limited to this. Of course, other fluorescence nature matter can also be included.

[0016] The electron-injection transporting bed 4 is formed by carrying out the vacuum evaporation for example, of the tris (8-quinolinolato) aluminum. MgIn can also be used for it, although cathode 5 consists of small material of a work function, for example, consists of MgAg(s). Cathode 5 is formed by vacuum evaporation or sputtering.

[0017] The Si layer 6 coats cathode 5, prevents oxidation, is carrying out sputtering of the Si, and is formed by the thickness of about 1000Å. This condition is shown below.

[0018]

temperature Room temperature power 50 - 500W carrier gas Ar pressure 0.01 what the TorrDC protective coat 7 coats the Si layer 6, and prevents oxidation of cathode 5 further -- it is -- SiO<sub>2</sub> Or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etc. -- it is formed of the \*\*\*\*

ECR plasma CVD system which it is constituted, for example, is shown in drawing 2

[0019] The ECR plasma CVD system shown in drawing 2 is explained. drawing 2 -- setting -- 11 -- a reaction chamber and 12 -- a maintenance board and 13 -- an exhaust air hole and 14 -- a gas-stream ON pipe and 15 -- for a support rod and 18, as for AC power supply and 20, a cooling pipe and 19 are [ the coil for magnetic field generating, and 16 / a waveguide-like outer wall and 17 / a capacitor and 30 ] organic EL objects

[0020] On the maintenance board 12 in a reaction chamber 11, the \*\*\*\* organic EL object 30 shown in drawing 1 (A) is held. From the exhaust air hole 13, a reaction chamber 11 is exhausted with the vacuum pump by which the illustration ellipsis was carried out, and is decompressed by the predetermined pressure.

[0021] The maintenance board 12 is supported by the support rod 17. And a cooling pipe 18 is arranged in this support rod 17, and cooling of the maintenance board 12 to predetermined temperature is enabled by carrying out inflow eccrisis of the \*\*\*\*\*.

[0022] The gas used for the reaction mentioned later is introduced in a reaction chamber 11 with the gas-stream ON pipe 14. The magnetic field generating coil 15 generates the direct-current magnetic field for exciting by direct current and making a predetermined field generate the object for efficient consumer response plasma.

[0023] Microwave is inputted into the external waveguide-like wall 16, and efficient consumer response (ElectronCyclotron Resonance) plasma is generated. It is SiO<sub>2</sub> to the organic EL object 30. The conditions in the case of forming a protective coat 7 are shown below.

[0024]  
Temperature 30 degrees C - 100 degree-C pressure 10mTorrSiH<sub>4</sub> 10SCCMO<sub>2</sub> 20SCCMPower 2.45GHZ (1kW)  
Moreover, it is Si 3N<sub>4</sub> to the organic EL object 30. The conditions in the case of forming a protective coat 7 are shown below.

[0025]  
Temperature 30 degrees C - 100 degree-C pressure 10mTorrSiH<sub>4</sub> 10SCCMNH<sub>3</sub> 15SCCMPower 2.45GHZ (1kW)  
If reactant gas is flowed in a reaction chamber 11 on the aforementioned conditions, and the microwave of 2.45GHZ(s) is inputted from the external waveguide-like wall 16 in the ECR plasma CVD system shown in drawing 2 and a magnetic field is impressed with the magnetic field generating coil 15 As \*\*\*\* shows drawing 2 , limited generating of the efficient consumer response plasma is carried out near the upper part of the maintenance board 12, and thereby, it is SiO<sub>2</sub>. Or Si 3N<sub>4</sub> A protective coat 7 can form in thickness with a good and uniform step coverage, as shown in drawing 1 (B). And like the above, a protective coat can be formed at the temperature which does not have a bad influence on the hole-injection transporting bed 2, a luminous layer 3, and electron-injection transporting-bed 4 grade at low temperature.

[0026] In addition, in the aforementioned example, although the case of 3 lamination of a hole-injection transporting bed, a luminous layer, and an electron-injection transporting bed was explained as an organic EL element, this invention is not limited to this. For example, it is applicable similarly to the thing like a hole-injection transporting bed and a luminous layer + electron-injection transporting bed, and a hole-injection transporting-bed + electron-injection transporting bed and a luminous layer. Moreover, when one electron-injection means serves both as a luminous layer and a hole-injection means, it is included in this invention.

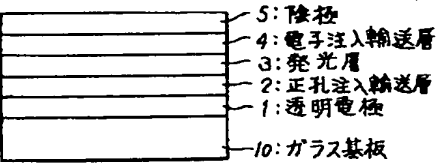
[0027]  
[Effect of the Invention] According to this invention indicated by the claim 1, since the protective coat was formed by the efficient consumer response plasma CVD method, a protective coat with a sufficient step coverage can be formed at low temperature.

[0028] According to this invention indicated by the claim 2, it is a protective coat by the efficient consumer response plasma CVD method SiO<sub>2</sub> Or Si 3N<sub>4</sub> Since it formed, the organic EL element which is stabilized for a long time and emits light can be offered.

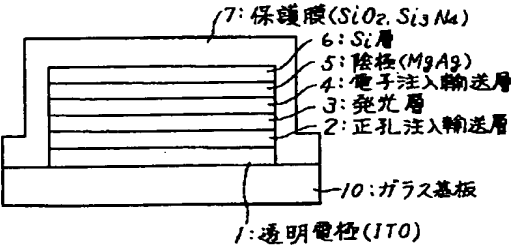
---

[Translation done.]

従来例



[Drawing 4]  
従来の改良例



[Translation done.]

## \* NOTICES \*

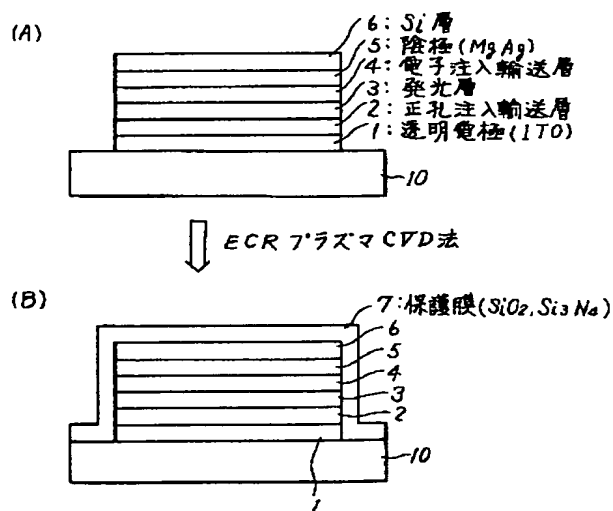
Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

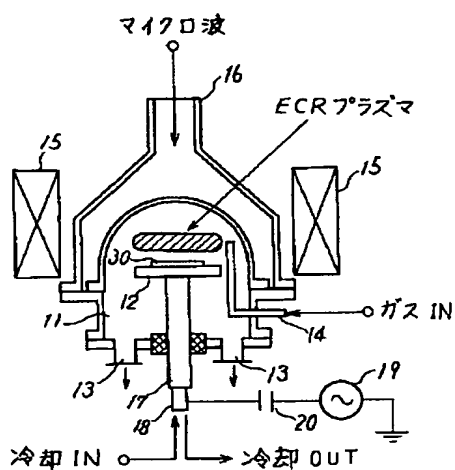
[Drawing 1]

本発明の一実施例



[Drawing 2]

ECR プラズマ CVD 装置



[Drawing 3]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CORRECTION or AMENDMENT

[Official Gazette Type] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of patent law  
 [Section partition] The 1st partition of the 7th section  
 [Date of issue] January 18, Heisei 14 (2002. 1.18)

[Publication No.] JP,8-111286,A  
 [Date of Publication] April 30, Heisei 8 (1996. 4.30)  
 [\*\*\*\* format] Open patent official report 8-1113  
 [Filing Number] Japanese Patent Application No. 6-244243  
 [The 7th edition of International Patent Classification]

H05B 33/14  
 C09K 11/06  
 H05B 33/04

[FI]

H05B 33/14  
 C09K 11/06 Z  
 H05B 33/04

[Procedure revision]  
 [Filing Date] July 23, Heisei 13 (2001. 7.23)  
 [Procedure amendment 1]  
 [Document to be Amended] Specification  
 [Item(s) to be Amended] Claim  
 [Method of Amendment] Change  
 [Proposed Amendment]  
 [Claim(s)]

[Claim 1] In an electron-injection means, a hole-injection means, an anode plate, cathode, and the organic electroluminescence element possessing a protective coat

The process of the organic electroluminescence element characterized by forming a protective coat using CVD in the degree range of low temperature which does not have a bad influence on an organic electroluminescence element.

[Claim 2] In an electron-injection means, a hole-injection means, an anode plate, cathode, and the organic electroluminescence element possessing a protective coat

The process of the organic electroluminescence element characterized by covering a protective coat with an efficient consumer response plasma CVD method.

[Claim 3] The aforementioned protective coat is SiO<sub>2</sub>. Or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Process of the organic electroluminescence element according to claim 2 characterized by being constituted.

[Claim 4] The process of the organic electroluminescence element according to claim 3 characterized by forming Si layer which carries out the coating of the cathode and prevents the oxidization before covering the aforementioned protective coat.

[Procedure amendment 2]  
 [Document to be Amended] Specification  
 [Item(s) to be Amended] 0027



[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[0027]

[Effect of the Invention] According to this invention, since the protective coat was formed by the efficient consumer response plasma CVD method, a protective coat with a sufficient step coverage can be formed at low temperature.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0028

[Method of Amendment] Change

[Proposed Amendment]

[0028] According to this invention, it is a protective coat by the efficient consumer response plasma CVD method SiO<sub>2</sub> Or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Since it formed, the organic EL element which is stabilized for a long time and emits light can be offered.

---

[Translation done.]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-111286

(43)Date of publication of application : 30.04.1996

(51)Int.Cl. H05B 33/14  
C09K 11/06  
H05B 33/04

(21)Application number : 06-244243

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 07.10.1994

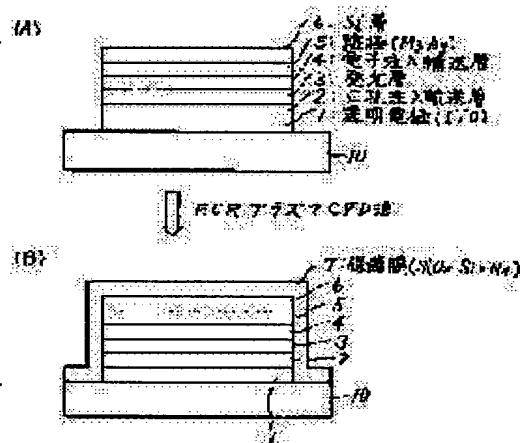
(72)Inventor : ARAI MICHIO  
NAKATANI KENJI  
NANBA NORIYOSHI

## (54) MANUFACTURE OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce a protection film having good step coverage by forming a film by the ECR plasma CVD method.

**CONSTITUTION:** A transparent electrode 1 consisting of ITO etc., is formed on a glass base board 10, and thereon a positive hole implantation conveyance layer 2, light emission layer 3, electron implantation conveyance layer 4, cathode 5, and Si layer 6 are laid one over another. Thereon a protection layer 7 consisting of SiO<sub>2</sub> or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is formed by the ECR plasma CVD method. The layer 2 is formed by vapor deposition of a derivative of tetraaryl diamine or N,N'-di-(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamino-1,1' biphenyl. The light emission layer 3 consists of a mixture of a component of the layer 2, for example derivative of tetra-aryl diamine, and a component of the layer 4, for example aluminum tris(8-quinolinolate). The layer 4 is formed by vapor deposition of aluminum tris(8-quinolinolate), etc. The cathode 5 is formed from material having small work function such as MgAg, MgIn, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-111286

(43)公開日 平成8年(1996)4月30日

(51)Int.Cl. <sup>o</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/14				
C 0 9 K 11/06		Z 9280-4H		
H 0 5 B 33/04				

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-244243

(22)出願日 平成6年(1994)10月7日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 中谷 賢司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 南波 憲良

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 山谷 昭榮 (外2名)

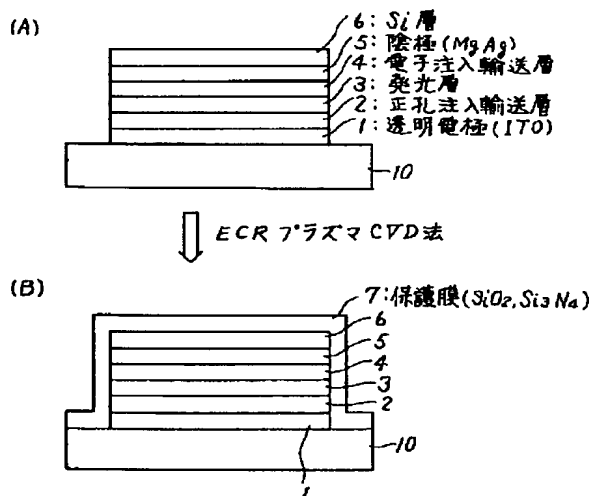
(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子の製法

(57)【要約】

【目的】 有機EL素子においてステップカバレッジの良好な保護膜を提供すること。

【構成】 電子注入手段4と、正孔注入手段2と、陽極1と、陰極5と、保護膜を具備する有機エレクトロルミネセンス素子において、保護膜7をECRプラズマCVD法により被覆したことを特徴とする。

本発明の一実施例



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子注入手段と、正孔注入手段と、陽極と、陰極と、保護膜を具備する有機エレクトロルミネセンス素子において、

保護膜をECRプラズマCVD法により被覆したことを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子の製法。

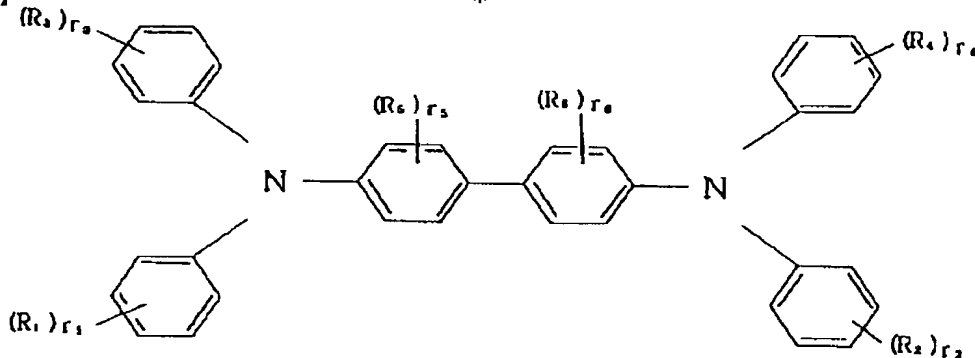
【請求項2】 前記保護膜が $\text{SiO}_2$  または $\text{Si}_3\text{N}_4$  により構成されることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機エレクトロルミネセンス（EL）素子に係り、特にその寿命を長くするための保護膜の製法に関する。

## 【0002】



【0005】 〔化1において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び $R_4$  はそれぞれアリール基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基又はハロゲン原子を表す。 $r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$  及び $r_4$  は、それぞれ0又は1～5の整数である。 $R_5$  及び $R_6$  は、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基又はハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r_5$  及び $r_6$  はそれぞれ0又は1～4の整数である。〕

発光層3としては、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の金属錯体色素、テトラフェニルプタジェン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロピリノン誘導体、キナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の有機蛍光体や前記化1で示すテトラアリールジアミン誘導体と、後述する電子注入輸送層4で使用される化合物、例えばトリス（8-キノリノラト）アルミニウムとの混合物などが使用される。

【0006】 電子注入輸送層4としては、例えばトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の金属錯体色素、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオロレン誘導体等が使用される。陰極5としては、仕事関数の小さい材料、例えば $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{In}$ 、あるいはこれらの1種以上を含む合金例えば

\* 【従来の技術】 有機EL素子は、薄形の新しい発光源として注目されている。従来の有機EL素子は、図3に示す如く、ガラス基板10上にITOからなる透明電極1を形成し、この上に正孔注入輸送層2、発光層3、電子注入輸送層4、陰極5等を形成することにより構成されている。

【0003】 正孔注入輸送層2としては、例えば下記化1で表されるテトラアリールジアミン誘導体や、それ以外の芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等を使用する。

## 【0004】

## 〔化1〕

$\text{MgAg}$ （例えば重量比10：1）、 $\text{MgIn}$ 等を使用する。

【0007】 ところで、前記の如く構成された有機EL素子は、最初は強く発光しているが、時間が経過するにつれて発光強度が急速に減少するという欠点がある。本発明者はこの欠点を改善すべく研究したところ、これが陰極の構成材料に $\text{Mg}$ が存在するため、非常に酸化し易いことにもとづくことを解明し、陰極が酸化され難いような保護膜を具備した、図4に示す如き、有機EL素子を開発した。

【0008】 即ち、図4に示す如く、陰極5を $\text{Si}$ 層6でコーティングし、この $\text{Si}$ 層6を更に $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等で構成される保護膜7でカバーするものである。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、前記の如く、 $\text{SiO}_2$ あるいは $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等で構成された保護膜7はスパッタリング法で設けている。しかしこのような保護膜7をスパッタリング法で設けると、ステップカバレッジがよくない。そのため、保護膜7の膜厚を大きくしなければならないという問題が存在する。従って本発明の目的は、このような問題を解決するため、ステップカバレッジのよい保護膜の製法を提供することである。

## 【0010】

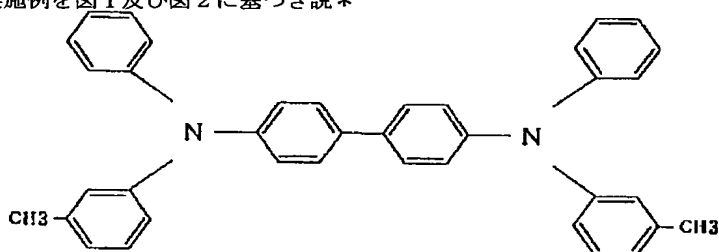
【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明では、図1(A)に示す如く、ガラス基板10上に積層された、透明電極1、正孔注入輸送層2、発光層3、電子注入輸送層4、陰極5、Si層6で構成される有機EL体に対し、ECRプラズマCVD法により、SiO<sub>2</sub>又はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>よりなる保護膜7を形成する。

【0011】

【作用】これにより図1(B)に示す如く、略均一の厚さの保護膜7が形成された有機EL素子を得ることができる。

【0012】

【実施例】本発明の一実施例を図1及び図2に基づき説\*



【0015】発光層3は、前記正孔注入輸送層2を構成する例えば化1で表されるテトラアールジアミン誘導体と、後述する電子注入輸送層4を構成する例えばトリス(8-キノリノラト)アルミニウムとの混合物が使用される。この場合、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、これに限定されるものではない。勿論他の蛍光性物質を含ませることもできる。

【0016】電子注入輸送層4は、例えばトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを蒸着することにより形成される。陰極5は、仕事関数の小さい材料で構成され、例えばMgAgで構成されるが、MgInを使用することもできる。陰極5は蒸着又はスパッタリングにより成膜される。

【0017】Si層6は、陰極5をコーティングして酸化を防止するものであり、Siをスパッタリングすることで、約1000Åの厚さに成膜される。この条件を下記に示す。

【0018】

温度	室温
パワー	50~500W
キャリアガス	Ar
圧力	0.01 Torr
DC	

保護膜7はSi層6をコーティングして更に陰極5の酸化を防止するものであり、SiO<sub>2</sub>あるいはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等で構成され、例えば図2に示す如きECRプラズマCVD装置により形成される。

【0019】図2に示すECRプラズマCVD装置について説明する。図2において、11は反応室、12は保

\*明する。図1は本発明により製造された有機EL素子の説明図、図2は本発明の有機EL素子が具備する保護膜の製法に使用するECRプラズマCVD装置である。

【0013】透明電極1は陽極となるものであり、例えばITO等で構成され、ガラス基板10上に蒸着又はスパッタリングにより成膜される。正孔注入輸送層2は、前記化1で表されるテトラアールジアミン誘導体や、下記化2で表されるN、N'-ジ(3-メチルフェニル)-N、N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニルを蒸着することにより形成される。

【0014】

【化2】

持板、13は排気穴部、14はガス流入管、15は磁場発生用コイル、16は導波管状外壁、17は支持桿、18は冷却管、19は交流電源、20はコンデンサ、30は有機EL体である。

【0020】反応室11内の保持板12上には、例えば図1(A)に示す如き有機EL体30が保持される。反応室11は、排気穴部13から、図示省略された真空ポンプで排気され、所定の圧力に減圧されるものである。

【0021】保持板12は支持桿17により支持されている。そしてこの支持桿17内には冷却管18が配置され、冷却媒体をを流入排出することにより保持板12を所定の温度に冷却可能にしている。

【0022】後述する反応に使用されるガスはガス流入管14により反応室11内に導入される。磁場発生コイル15は直流で励磁してECRプラズマ用を所定領域に発生させるための直流磁場を発生するものである。

【0023】導波管状の外部壁16にはマイクロ波が入力され、ECR(Electron Cyclotron Resonance)プラズマを発生するものである。有機EL体30にSiO<sub>2</sub>の保護膜7を形成する場合の条件を下記に示す。

【0024】

温度	30℃~100℃
圧力	10mTorr
SiH <sub>4</sub>	10SCCM
O <sub>2</sub>	20SCCM
Power	2.45GHZ (1KW)

また有機EL体30にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の保護膜7を形成する場合の条件を下記に示す。

## 【0025】

温度 30℃～100℃  
 圧力 10mTorr  
 $\text{SiH}_4$  10SCCM  
 $\text{NH}_3$  15SCCM  
 Power 2.45GHZ (1KW)

図2に示すECRプラズマCVD装置において、前記条件で反応ガスを反応室11内に流入し、また導波管状の外部壁16から2.45GHZのマイクロ波を入力し、磁場発生コイル15により磁場を印加すると、図2において傾線で示すように、保持板12の上部近傍にECRプラズマが限定発生され、これにより $\text{SiO}_2$ あるいは $\text{Si}_3\text{N}_4$ の保護膜7が、図1(B)に示す如く、ステップカバレッジが良好で均一の厚さに形成することができる。しかも前記の如く、低温で、正孔注入輸送層2、発光層3、電子注入輸送層4等に悪影響を与えない温度で、保護膜を形成することができる。

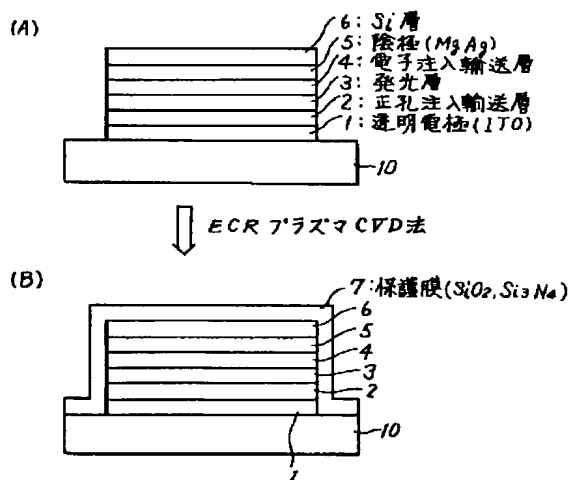
【0026】なお、前記実施例では、有機EL素子として正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層の3層構成の場合について説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば正孔注入輸送層・発光層+電子注入輸送層、正孔注入輸送層+電子注入輸送層・発光層の如きものに対しても同様に適用できる。また1つの電子注入手段が、発光層及び正孔注入手段を兼ねる場合も本発明に含まれるものである。

## 【0027】

【発明の効果】請求項1に記載された本発明によれば、ECRプラズマCVD法により保護膜を形成したので、ステップカバレッジの良い保護膜を、低温で形成することができる。

【図1】

## 本発明の一実施例



【0028】請求項2に記載された本発明によれば、ECRプラズマCVD法により保護膜を $\text{SiO}_2$ 又は $\text{Si}_3\text{N}_4$ により形成したので、長時間安定して発光する有機EL素子を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例説明図である。

【図2】ECRプラズマCVD装置の1例である。

【図3】従来の有機EL素子を示す。

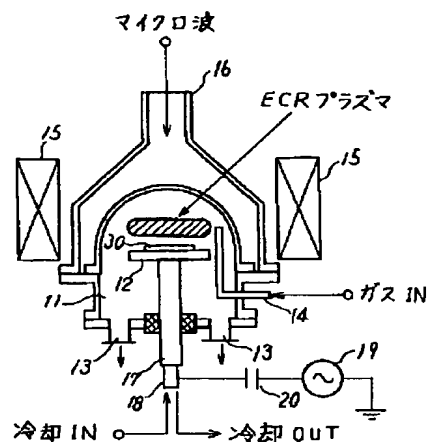
【図4】従来の有機EL素子を改良したものを示す。

## 【符号の説明】

- 1 透明電極
- 2 正孔注入輸送層
- 3 発光層
- 4 電子注入輸送層
- 5 陰極
- 6 Si層
- 7 保護膜
- 10 ガラス基板
- 11 反応室
- 12 保持板
- 13 排気穴部
- 14 ガス流入管
- 15 磁場発生用コイル
- 16 導波管状外壁
- 17 支持棒
- 18 冷却管
- 19 交流電源
- 20 コンデンサ
- 30 有機EL体

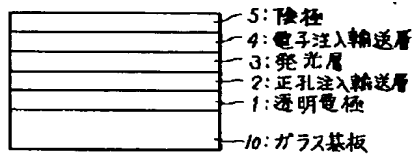
【図2】

## ECRプラズマCVD装置



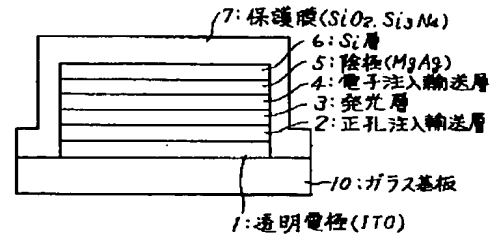
【図3】

従来例



【図4】

従来の改良例





【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
【部門区分】第 7 部門第 1 区分  
【発行日】平成 14 年 1 月 18 日 (2002. 1. 18)

【公開番号】特開平 8-111286  
【公開日】平成 8 年 4 月 30 日 (1996. 4. 30)  
【年通号数】公開特許公報 8-1113  
【出願番号】特願平 6-244243  
【国際特許分類第 7 版】

H05B 33/14

C09K 11/06

H05B 33/04

【F I】

H05B 33/14

C09K 11/06 Z

H05B 33/04

【手続補正書】

【提出日】平成 13 年 7 月 23 日 (2001. 7. 23)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】電子注入手段と、正孔注入手段と、陽極と、陰極と、保護膜を具備する有機エレクトロルミネセンス素子において、有機エレクトロルミネセンス素子に悪影響を与えない低温度範囲で、CVD 法を用いて保護膜を形成したことを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子の製法。

【請求項 2】電子注入手段と、正孔注入手段と、陽極と、陰極と、保護膜を具備する有機エレクトロルミネセンス素子において、保護膜を ECR プラズマ CVD 法により被覆したことを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子の製法。

【請求項 3】前記保護膜が SiO<sub>2</sub> または Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> により構成されることを特徴とする請求項 2 記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製法。

【請求項 4】前記保護膜を被覆するまえに、陰極をコーティングしてその酸化を防止する Si 層を形成したことを特徴とする請求項 3 記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、ECR プラズマ CVD 法により保護膜を形成したので、ステップカバレッジの良い保護膜を、低温で形成することができる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】本発明によれば、ECR プラズマ CVD 法により保護膜を SiO<sub>2</sub> 又は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> により形成したので、長時間安定して発光する有機 EL 素子を提供することができる。